

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-268890

(43)Date of publication of application : 29. 09. 2000

---

(51)Int. Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

---

(21)Application number : 11-069281 (71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 15. 03. 1999 (72)Inventor : YONEZU MAKI  
HORIGUCHI AKIHIRO  
SUMINO HIROYASU  
HIRAOKA TOSHIRO

---

(54) PHOTOELECTRIC TRANSDUCER AND PHOTSENSITIZING PIGMENT FOR  
TRANSDUCER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric transducer of photosensitizing type consisting of solid substance having an excellent photoelectric conversion efficiency capable of suppressing exfoliation of each electrode from an electric charge conveying layer and accomplishing a long lifetime of cell.

SOLUTION: This photoelectric transducer is composed of a semiconductor electrode 3a pigment 4 carried thereby and expressed by ML1L3L4L5 and/or ML22L6L7 and an electric charge conveying layer 5 including a bond with the pigment 4. In the expression for the pigment M is either of ruthenium osmium and iron L1 and L2 are organic ligand unsubstituted or substituted with 1-3 carboxyl radical hydroxyl radical sulfon radical or cyano radical and at least one of L3-L5 and also of L6-L7 is able to form a bond of M with the electric charge conveying layer by a coupling radical expressed by X-Y where X is either of the hydroxyl radical thiol radical carboxyl radical phosphonic group sulfonic group and amino radical while Y is two-valent aromatic compound of C3-30 substitution or non-substitution.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Coloring matter expressed with following ML1L3L4L5 and/or ML2<sub>2</sub>L6 L7 which it was supported on a semiconductor electrode and said semiconductor electrode and have been chemically combined with a charge transport layer via a chemical bond group [M is chosen from a ruthenium osmium and iron among a formula and L1 and L2 By an organic ligand of two seats respectively replaced independently by at least one sort of substituents chosen from un-replacing or one two or three carboxyl group hydroxyl a sulfone group and a cyano group or three seats. Among L3-L5 or L6 - L7 respectively at least one. X-Y- (X [ however] -- a hydroxyl group a thiol group a carboxyl group and a phosphonic acid group.) It is a substituent chosen from a group which consists of a sulfonic group and an amino group coordinating to the central metal M -- Y -- from divalent substitution or an unsubstituted aromatic-compounds structure of the carbon numbers 3-30 -- becoming -- an optoelectric transducer which is the bond groups expressed and is characterized by having a charge transport layer which has] chemically combined with a charge transport layer via the bond groups.

[Claim 2] ML1L3L4L5 and/or ML2<sub>2</sub>L6 L7 [M is chosen from a ruthenium osmium and iron among a formula and L1 and L2 By an organic ligand of two seats respectively replaced independently by at least one sort of substituents chosen from un-replacing or one two or three carboxyl group hydroxyl a sulfone group and a cyano group or three seats. Among L3-L5 or L6 - L7 respectively at least one. X-Y-Z (X [ however] -- a hydroxyl group a thiol group a carboxyl group and a phosphonic acid group.) It is a substituent chosen from a group which consists of a sulfonic group and an amino group Photosensitizing pigment for optoelectric transducers which it is coordinating to the central metal M and Y consists of divalent substitution or an unsubstituted aromatic-compounds structure of the carbon numbers 3-30 and is expressed with Z being a reaction group which can form a charge transport layer and a chemical bond].

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optoelectric transducer which is related with a solid optoelectric transducer and

raised the photoelectricity energy conversion efficiency conventionally and prevented exfoliation with a coloring matter support electrode and a charge transport layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a photosensitization type solar battery as indicated to the proceedings "solid-state dye-sensitized solar cell" of the Osaka University organicity optical engineering research center-sponsored collection "basic physical properties of a semiconductor photocatalyst and application" of the 5th organicity optical engineering research center symposium gist, Polymer is combined with coloring matter; it is considered as a charge transport layer and there are some which generated electricity. Here the following methods are used by making coloring matter and a charge transport layer into the method of joining not but combining. Ruthenium coloring matter (\*\*\*\*- 3-(pyrrole-1-ylmethyl) pyridine-NN'-bis(2,2'-bipyridyl 4,4'-dicarboxyl acid) ruthenium (II)) is used as coloring matter. Electrolytic polymerization is carried out in the solution containing pyrrole and  $\text{ClO}_4^-$  and simultaneously with polypyrrole (charge transport layer) composition combination with coloring matter is made. However, this method also has light energy conversion efficiency as low as 1% or less and the actual condition is not having resulted in utilization.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In a wet sensitization type solar cell as indicated to the "solid-state dye-sensitized solar cell" of the Osaka University organicity optical engineering research center-sponsored collection "basic physical-properties [of a semiconductor photocatalyst] and application" proceedings of the 5th organicity optical engineering research center symposium gist, It is also one method to carry out the chemical bond of the semiconductor electrode and solid charge transport layer to which coloring matter was made to stick. However, since combination is between coloring matter and a charge transport layer as compared with the time of combination not having an electronic transition since the coloring matter used here has a bad absorption feature and the long wavelength absorption feature is bad in spite of being carried out at high speed. There was a problem that the photoelectricity energy conversion efficiency was decreasing or less [of a wet cell] to 1/10.

[0004] In this invention, the problem of exfoliation with a light energy conversion efficiency fall and coloring matter and a charge transport layer when a charge transport layer which was described above is used as a solid by forming a charge transport layer and a chemical

combination and using coloring matter also with good light absorption characteristics is solved simultaneously.

[0005]

[Means for Solving the Problem] In this invention by a charge transport layer combining coloring matter and a charge transport layer in a solid dye sensitizing type optoelectric transducer. An electric charge which can move per unit time between a coloring matter-charge transport layer increases and light energy conversion efficiency is high and also exfoliation between coloring matter and a charge transport layer can be prevented and an element which can solve a problem looked at by optoelectric transducer using the conventional solid charge transport layer at a stretch is provided.

[0006] Specifically combine firmly a charge transport layer and a coloring matter support electrode with a ligand of coloring matter using a ligand with a basis which can form a charge transport layer and a chemical bond and further by the ligand. In order that the optical absorption nature of coloring matter may long-wavelengthize light energy conversion efficiency can improve by leaps and bounds and junction light energy conversion efficiency and a problem of exfoliation which were problems in a solid charge transport layer until now can be solved simultaneously.

[0007] Although electronic transition of a cell indicated to the above-mentioned collection of the 5th organicity optical engineering research center symposium gists to a charge transport layer was improving rather than a time of using coloring matter without combination there was a problem in light energy conversion efficiency being 1/10 or less [ of 1% or less and a wet cell ]. As a result of our inquiring in detail with this coloring matter as for a cause of decline in light energy conversion efficiency it turned out that light absorption characteristics are because a fall i.e. absorption is carrying out short wavelength formation rapidly. If absorption of coloring matter falls when a complex is used for coloring matter and coloring matter and a charge transport layer are combined a cause of the fall It thought that it was in a ligand of a side combined with a charge transport layer instead of a ligand of a side which is sticking to a semiconductor electrode and its attention was paid to a ligand of a side combined with a charge transport layer. The kind was changed variously and the characteristic of coloring matter or a cell was evaluated. As a result when the portion itself configured in a central metal like pyridine used a molecule which has a ring structure as a ligand with a charge transport layer and combination it turned out that the long wavelength absorption feature of coloring matter gets

worse remarkably and light energy conversion efficiency falls. on the contrary a functional group (for example a hydroxyl group a thiol group and a carboxyl group.) which carries out a coordinate bond Structure which organic molecules such as the benzene ring have combined with a phosphonic acid group a sulfonic group and an amino acid group A result of a coordination portion and a hydrocarbon portion not having a ring structure and the light absorption characteristics of coloring matter having improved by leaps and bounds and carrying out long wavelength absorption of the molecule which a skeleton of a ligand sees macroscopically and has linear structure with coloring matter used for a ligand was obtained. A result light energy conversion efficiency naturally indicates improvement in wonderful to be as a cell was brought. [0008] In a cell in which coloring matter and a charge transport layer do not have combination a volume change accompanying a phase change when impregnating with a difference and a charge transport layer of a coefficient of thermal expansion between coloring matter-charge transport layers etc. can be considered as a cause by which exfoliation breaks out between coloring matter-charge transport layers. Since it is junction only by Van der Waals force when it does not have combination molecules only adjoin and it cannot approach to sufficient distance for an electron to win popularity at high speed and to be passed. However by having combinations since molecules will be connected and it will be connected with a covalent bond an electronic transition came to be performed at high speed. An aromatic ring or a hydrocarbon portion which a portion configured in a central metal an aromatic ring or a hydrocarbon portion has combined by 1-fold combination as a structure of coloring matter and which had a charge transport layer and combination for the ability to fold can rotate focusing on the 1-fold combination. Therefore it has the flexibility of structure as a ligand and coloring matter and exfoliation by heat stress etc. does not take place.

[0009]

[Embodiment of the Invention] When it becomes an optoelectric transducer the coloring matter (it may be hereafter called sensitizing dye) by this invention combines with a charge transport layer chemically via bond groups and is following ML1L3L4L5 and/or ML2L6L7. [M is chosen from a ruthenium osmium and iron among a formula and L1 and L2 By the organic ligand of two seats respectively replaced independently by at least one sort of substituents chosen from un-replacing or one two or three carboxyl group hydroxyl a sulfone group and a cyano group or three seats. Among L3-L5 or L6 - L7 respectively at least one. X-Y- (X

[ however] -- a hydroxyl group a thiol group a carboxyl group and a phosphonic acid group.) It is a substituent chosen from the group which consists of a sulfonic group and an amino group coordinating to the central metal M -- Y -- from the divalent substitution or unsubstituted aromatic-compounds structure of the carbon numbers 3-30 -- becoming -- it is the bond groups expressed and is expressed with] chemically combined with the charge transport layer via the bond groups.

[0010] In the coloring matter simple substance which has not joined together as shown in claim 2 respectively of L3-L5 or L6 - L7 at least one. [ of a ligand ] X-Y-Z (X [ however] -- a hydroxyl group a thiol group a carboxyl group and a phosphonic acid group.) It is a substituent chosen from the group which consists of a sulfonic group and an amino group and it is coordinating to the central metal MY consists of the divalent substitution or unsubstituted aromatic-compounds structure of the carbon numbers 3-30 and Z has become a reaction group which can carry out a charge transport layer and a chemical bond.

[0011] By having combination with a charge transport layer from a charge transport layer at high speed the coloring matter by such this invention wins popularity and comes to be passed. Combination with a charge transport layer is firm and exfoliation between coloring matter-charge transport layers does not take place easily and light absorption characteristics are good and it is the greatest feature that the effect [ conversion efficiency / light energy ] wonderfully that it is high happens simultaneously.

[0012] As for sensitizing dye in order to combine with a semiconductor electrode strongly it is preferred to have a functional group which can be adsorbed or combined by the chemical interaction on the surface of a semiconductor electrode. For example it is preferred to have functional groups such as a carboxyl group, hydroxyl, sulfone group and a cyano group in a molecule.

[0013] sensitizing dye -- the coloring matter of 6 coordination -- it  $RuLa_3(ing)RuLb_2(ing)$  and preferably  $RuLc_2L_2RuLdL_3OsLa_3$  With the coloring matter of 6  $OsLb_2OsLc_2L_2OsLdL_3FeLa_3FeLb_2FeLc_2L_2$  and  $FeLdL_2$  type coordination. It had a functional group which can have adsorption or combination in a semiconductor electrode as mentioned above could adsorb or combine with the semiconductor electrode and has combined with the charge transport layer via bond groups like X-Y- of a statement further at the claim to a central metal. The ligand of the side which specifically makes the charge transport layer and combination of coloring matter general formula X-Y- (X -- a hydroxyl group a thiol group a carboxyl group and a phosphonic acid group.) It was chosen out of the group which consists of a sulfonic

group and an amino group and has configured in the central metal M and Y is the divalent substitution or unsubstituted aromatic-compounds structure of the carbon numbers 3-30. By the functional group to which the electronic state of coloring matter is changed preferably it is replaced and a more desirable substituent electron-donative in a functional group. For example, it is important to use the ligand which the coordination portion which can be expressed in writing by  $-O-R-N-RCOORCONR_2COR$  (R is an alkyl group) etc. and one-fold aromatic ring portion have combined. Y A phenylene derivative, a phenylenevinylene derivative, a biphenylene derivative, a thienylene derivative etc. are preferred and the structure containing hydroxymethyl epoxy groups such as halogenation methyl allyl groups such as a chloromethyl phenyl group and a hydroxy methylphenyl group, a thiophene derivative, a pyrrole derivative, an aniline derivative etc. is good.

[0014] If such coloring matter is used as an adhesive property with a semiconductor electrode, a charge transport layer and each improves it can become possible to prevent exfoliation by a thermal excursion etc. etc. and the endurance of a solar cell can be raised. Depending on the ligand portion combined with the charge transport layer, this will have the structure where a molecule is soft because between the coordination portion to the central metal of coloring matter and structures with an aromatic ring or conjugate has 1-fold combination and neither decomposition nor secession will take place between the coloring matter-charge transport layers by stress. The light absorption characteristics of the coloring matter using the ligand of such a structure are improving by leaps and bounds and since the charge transfer from a charge transport layer to coloring matter becomes as [perform / charge transfer / at high speed and smoothly] it becomes possible to raise light energy conversion efficiency of them substantially. Coloring matter could have combination with coloring matter and should just be eventually connected with combination with firm above coloring matter and charge transport layers. A desirable optoelectric transducer has coloring matter in which the ligand portion combined with the charge transport layer of coloring matter and the charge transport layer are carrying out conjugate and a charge transport layer by this invention.

[0015] A charge transport layer receives an electron from the counter electrode surface at least and it consists of the carrier supporting material or carrier conductivity material which serves to return the coloring matter which became trivalent by passing coloring matter to divalent. An electron or a hole or ion may be sufficient as the carrier which moves in the inside of a charge transport layer. As for ion the

ionic species in which oxidation reduction is possible are used reversibly. Such materials which constitute a charge transport layer are illiquid and the thing of the gel state or a solid state is used.

[0016] As for a charge transport layer as shown below every material has coloring matter and combination eventually. As bond groups when coloring matter and a charge transport layer have combination Carbon-carbon bonding a carbon-oxygen bond C-N-C-Si-Si-O-etc. are preferred from a point of bond strength for example a methylene group an ether bond a thioether bond an ester bond an amide bond imide bonding a siloxane bond etc. are raised. It is desirable to choose especially bond groups in which a charge transport layer carries out conjugate to a ligand in the case of a hole transportability layer.

[0017] When a career is ion as a material system which constitutes a charge transport layer 1. solid electrolyte materials 2. gel electrolyte material 3. fused salt electrolyte material etc. can be used good.

[0018] 1. As solid electrolyte material the ionic species in which oxidation reduction is possible and the mixture of an ion-conductive high molecular compound are used reversibly. Especially if oxidation reduction is reversibly possible for ionic species will not be limited but. For example the ion ( $I^-/I^3^-$ ) of iodine the ion ( $Se^{2-}/Se_2^{2-}$ ) of selenium ion ( $Te^{2-}/Te_2^{2-}$ ) of a tellurium ferro cyanogen / FERI cyanide ion  $[Fe(CN_6)]^{4-}/[Fe(CN_6)]$  Ionic species such as cyano complexes of metals such as  $3^-$  tungsten and molybdenum  $H_3PO_2^-$  and  $S_2O_4^{2-}$  are mentioned. As an ion-conductive high molecular compound polar high molecular compound such as for example polyether polyester polyamine and polysulfide are used.

[0019] 2. As a gel electrolyte material the ionic species in which oxidation reduction is possible and the thing \*\* constituted are used for \*\* polar organic solvent \*\* gelling agent and \*\* reversible target good. \*\* A polar organic solvent will not be limited especially if the ionic species of \*\* are dissolved good but it is preferred that it is an aprotic organic solvent. For example ester species such as acetonitrile ethylene carbonate propylene carbonate lactone or the mixture of those can be considered. \*\* As a gelling agent a polymer gelling agent is used good. For example polymer gelling agent such as polymer which has nitrogen-containing heterocyclic quaternary compound salt structure etc. are used for a cross-linked-poly acrylic resin derivative a cross-linked-poly acrylonitrile derivative a polyalkylene oxide derivative or silicone resin and a side chain. \*\* As ionic species in which oxidation reduction is possible the same ionic species can be used reversibly as the paragraph of 1. solid electrolyte described.

[0020] 3. What the molten salt electrolysis liquid which the ionic



species in which oxidation reduction is possible dissolved in ordinary temperature type fused salt reversibly was gelling by the gelling agent as a fused salt gel electrolyte material or the ordinary temperature type fused salt in which oxidation reduction is possible gelled by the gelling agent is used. It can be with the ionic species reversibly same as ionic species in which oxidation reduction is possible as the paragraph of 1. solid electrolyte described. As ordinary temperature type fused salt nitrogen-containing heterocyclic quaternary-ammonium-salt compounds such as pyridinium salts and imidazolium salts are used good. The above nitrogen-containing heterocyclic quaternary-ammonium-salt compounds which use as an opposite anion the ionic species reversibly same as fused salt in which oxidation reduction is possible as the paragraph of 1. solid electrolyte described are used. The same polymers gelling agent can be used as a gelling agent as the paragraph of 2. gel electrolyte material described. It is good also considering the high molecular compound which furthermore has nitrogen-containing heterocyclic quaternary-ammonium-salt structure as a side chain as a gelling agent.

[0021] As a solid hole or an electronic transition material the high molecular compound which has the organic low molecular weight compound these holes or electron-transport-property molecular structure of crystallinity or amorphous nature in a side chain or a main chain a conjugate property high molecular compound etc. are used. As a hole or an electron-transport-property compound as what has crystallinity for example electron donor acceptor complexes such as a polycyclic aromatic derivative and tetrathiafulvalene such as various metal-phthalocyanines derivatives perylene tetracarboxylic acid perylene and coronenes and tetracyano quinodimethane etc. can be mentioned -- as an amorphous material -- for example [0022]

[Formula 1]

It comes out and an aluminium compound diamine various ONISA diazole derivatives etc. which are shown are mentioned. As a high molecular compound which has a hole or electron-transport-property molecular structure in a side chain or a main chain it has the hole or electron-transport-property molecular structure mentioned above in a side chain or a main chain and poly-N-vinylcarbazole is mentioned. As a conjugate property high molecular compound conductivity such as a polypyrrole derivative a polyacetylene derivative a polynaphthene derivative a polythianaphthene derivative poly aniline polyphenylenes polyphenylene

vinylene and polysilane or semiconductor nature polymers are mentioned.

[0023] The transparent substrate used by this invention should just be a transparent material for example glass, a polymer film etc. are mentioned.

[0024] A transparent conductive layer is transparent and if an electrode surface is material with conductivity it is [ anything ] good for example it is tin oxide, zinc oxide etc. which doped fluoride, indium, aluminum etc. are preferred. As long as it is a minute amount of a grade which seldom interrupts light transmission, an opaque metal layer for example platinum, gold, silver, aluminum, copper etc. may be contained.

[0025] It is [ anything ] good if it is a conductive high material as a counter-electrode. It does not matter even when it is transparent and opaque. Material is electrochemically stable and its conductive high material is preferred for example it can consider metals such as platinum, gold, silver, copper and aluminum, graphite, the above-mentioned transparent conductive layer etc.

[0026] The material used as a semiconductor electrode should just be a semiconductor with little optical absorption of a light range. In a metal oxide semiconductor, an oxide of a transition metal for example titanium, zirconium, hafnium, strontium, zinc, indium, yttrium, lanthanum, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, oxides of tungsten and these multiple oxides or an oxide mixture is preferred. Perovskites like  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$  and  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ , these multiple oxides or an oxide mixture GaN etc. can be used good.

[0027] A method of producing a semiconductor electrode applies on a substrate a paste which distributed particles of semiconductor electrode material in a solvent. Gaseous phase methods such as the applying method for drying and calcinating a sol gel process and a CVD method which use an alkoxide for a raw material and make a dipping spin coat etc. it and weld sputter anode oxidation method, a method of producing an oxide by a solvent interface etc. can be considered.

[0028] In order to adsorb more sensitizing dye, the one of a semiconductor electrode where surface area is larger is preferred, a roughness factor (Rf: thing [ as opposed to / thing / an unit area of a substrate ] of surface area of an oxide semiconductor which was measured by gas adsorption and a surface area measuring instrument by mercury pressure ON etc.) -- at least 20 or more -- I hope preferably that there are 1000 or more still more preferably 100 or more. In order to enlarge surface area or in order to change a surface state and to enable it to adsorb more coloring matter when producing a thin film, a mold may be used or etching, acid alkali treatment etc. may be performed after thin film production. At the time of thin film production, add organic polymer beads

etc. it is made to disperse in the case of thin film heat treatment and porous structure may be produced.

[0029] Although it is preferred that it is a crystal as for a semiconductor material even when it is amorphous in part it does not matter even when it is altogether amorphous. There may be an oxygen deficiency.

[0030] In order that a transparent electrode here or a semiconductor electrode may not reduce light volume which reaches coloring matter they have the character which penetrates light of a visible light wavelength area and are what is penetrated not less than 70% more preferably 50% at least 30% about 300 to 800-nm light.

[0031] A cell is preferably producible as follows. A transparent electric conductor layer is provided in a transparent substrate by weld slag CVD etc. and the above-mentioned semiconductor electrode is produced on it. Although any above-mentioned method may be sufficient as a manufacturing method electric conductivity of a semiconductor electrode is high and it is preferred to have bolus body structure with large surface area. Although the semiconductor electrode surface is made to support coloring matter it is preferred to evaporate excess water to some extent in that case. For a certain reason that to which decomposition of coloring matter takes place with moisture is [ a semiconductor electrode board ] also good to carry out heat treatment etc. before coloring matter adsorption and to reduce a moisture content in an electrode. How to perform simultaneously combination with production and coloring matter of a charge transport layer and a charge transport layer for a charge transport layer by electrolytic polymerization etc. after adsorption to a semiconductor electrode of coloring matter and a method of combination with coloring matter and a charge transport layer make \*\* coloring matter stick to a semiconductor electrode \*\* After making coloring matter stick to a semiconductor electrode and applying charge transport layer material how to make react with light or heat and combine a method of combining with \*\* coloring matter a molecule which constitutes a charge transport layer beforehand and making coloring matter with the charge transport nature child stick to a semiconductor electrode etc. can be considered.

[0032] \*\* A time of using conjugate property polymers for a charge transport layer as a method etc. can be considered. Add a reaction group to a ligand of a side first combined with a charge transport layer of coloring matter the reaction group and a monomer of a substance to use as polymers are made to react and coloring matter in which a monomer is given to the point of a ligand is produced. Coloring matter is made to

stick to the semiconductor electrode surface by dissolving coloring matter with a monomer which was made such and produced in an organic solvent immersing a semiconductor electrode in the solution and flowing back preferably. Electrolytic polymerization of this coloring matter support semiconductor electrode is dipped and carried out into a solution which melted a monomer and a supporting electrolyte of a charge transporting material to an organic solvent.

[0033]\*\* Make coloring matter in which a reaction group was added to a ligand of a side combined with a charge transport layer as a method stick to a semiconductor electrode. A semiconductor electrode may be immersed in an organic solvent which dissolved coloring matter as an adsorption method and it may flow back preferably. Thus on a produced coloring matter support semiconductor electrode a charge transporting material (if required catalyst of a radical generator etc.) which dissolved in a solid state or a solution is applied and it is made to react or gel by heat or light after desiccation.

[0034]\*\* Produce coloring matter which is combined with a charge transport nature child who shows electrical conduction and make such coloring matter adsorb on a semiconductor electrode in a method. An adsorption method dissolves coloring matter in an organic solvent etc. and is made to adsorb by making a semiconductor electrode immersed into the solution. Under the present circumstances it may flow back.

[0035] A cell is formed by providing an electrode in a coloring matter support electrode with a charge transport layer and combination which were produced as mentioned above.

[0036] Since a loss will become large while passing along a charge transport layer if distance between two electrodes is large when a cell is used if electrodes do not contact the smaller possible one of inter electrode distance is good.

[0037] What is necessary is just to measure a short-circuit current in order to know electron transfer efficiency between coloring matter and a charge transport layer. An electron will flow even through a semiconductor electrode from coloring matter efficiently so that a current value is large. An initial value was compared with a value after prolonged use for this measured value and a desquamative state was judged. It will be thought that it has exfoliated if it seems that it is falling. Light energy conversion efficiency can be easily drawn with a parameter in a formula of the following measured when it irradiated with sunlight (AM1.5).

As for short circuit current density and  $V_{oc} \eta_{global} = (i_{ph} \times V_{oc} \times ff) / I_s \eta_{global}$  is [ light energy conversion efficiency and  $i_{ph}$  / a fill factor and  $I_s$  of

open circuit voltage and  $I_{ff}$ ] the intensity of irradiation light.

[0038]

[Example] Although an embodiment of the invention is described below, this invention is not limited to this example.

[0039] [Example 1]

1) After adding 21 ml of nitric acid to 5 g of production titanium dioxide ultrafine particles (mean particle diameter of 14 nanometers anatase) of the titanium dioxide layer and fully agitating 3.5 g of polyethylene glycols were added and agitated and the dispersion liquid of the titanium dioxide were produced. After making it dry with a dryer until it applied on the glass substrate which has a conducting film of the tin oxide which doped fluoride for these dispersion liquid and became transparent visually among the air at 440 °C it calcinated for 45 minutes and cooled to the room temperature.

2) After reheating among the air the titanium dioxide layer produced by the adsorption 1 to the titanium dioxide of coloring matter at 120 °C for 2 hours [0040]

[Formula 2]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of sensitizing dye shown into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support titanium dioxide thin film was prepared.

3) The coloring matter support titanium dioxide thin film produced by the combination 2 with a charge transport layer and coloring matter under a visible light exposure in the 0.15M isothianaphthene containing 0.1M LiClO<sub>4</sub> and acetonitrile fluid with constant potential

(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) photoelectrical depolymerization of the thianaphthene was carried out and the polythianaphthene layer was formed. Under the present circumstances it was checked that the coloring matter support titanium dioxide thin film had been thoroughly covered with the polythianaphthene layer. The thickness of the polythianaphthene single layer could be 10 microns.

4) Sealing resin is applied to the surroundings of the coloring matter support titanium dioxide thin film produced by the production 3 of the cell and the titanium oxide membrane of the substrate of polyisothianaphthene. The glass substrate which has the tin-oxide electric conduction thin film which doped fluoride was stuck by pressure by hot

pressingsealing resin was solidifiedand the cell of this invention was produced.

5) It took out in the cell produced by the evaluation 4 of the cellthe electrode was attachedit irradiated with sunlightand light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performedand measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0041][Example 2]

1) Clean ultrasonically in ethanol the glass substrate in which the conductor layer of the tin oxide which carried out the production fluoride dope in CVD of a barium titanate layer is providedand use it as a substrate. A raw material is barium. Using beta-diketonate bis(dipivaloyl meta-NATO)barium and titanium isopropoxideit was made to evaporate at 200 \*\* and 60 \*\*respectivelyand membrane formation was performed for 4 hours by the substrate temperature of 600 \*\*the total pressure of 10 torrsand 2 torrs of oxygen pressure.

2) Adsorption to barium titanate of coloring matter[0042]

[Formula 3]

It comes out30 mg of shown coloring matter is dissolved into the ethanol which carried out dehydrating treatmentand the semiconductor electrode board produced by 1 is made immersed into the solution for 5 hours.

After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatmentit was made to dry under a nitrogen atmosphereand the coloring matter support titanium dioxide thin film was prepared.

The joint iodine tetrabutylammonium salt of a charge transport layer and coloring matter 3) 10 mgAs 5 mg and a radical

generatorazobisisobutironitoriru is dissolved in 2 mg70 mg of poly (ethylene glycol) dimethacrylate (Mw=600) is dissolved in 1-ml THFand an iodine is applied to the substrate with a semiconductor electrode produced by 2and is dried with a dryer.

4) The bead of 10-micron polydivinylbenzene was uniformly bound as a spacer on the coloring matter support titanium dioxide thin film board produced by the production 2 of the cellthe glass substrate in which the tin oxide thin film of the fluoride dope was provided was piled upit left the electrolyte injected holeand the circumference was closed with the epoxy resin. From an injected hole [Iodination tetrapropylammonium] = 0.5M[Potassium iodide] = 0.02M[I<sub>2</sub>] The acetonitrile / ethylene

carbonate mixed solution of 0.03M (capacity factors 10/90) = 90 weight sections  
 The mixed liquor of poly (ethylene glycol) diacrylate ( $M_w=600$ ) 8.5 weight section  
 TORIKACHIRORU pro pantry acrylate 0.5 weight section and azobisisobutyronitrile 1 weight section was poured in. The injected hole was sealed with the epoxy resin after pouring. After sealing it heated for 10 hours and 60 °C of cells of this invention were produced.

5) It took out in the cell produced by the evaluation 4 of the cell the electrode was attached it irradiated with sunlight and light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0043] [Example 3]

1) After adding 25 ml of nitric acid to 8 g of production strontium titanate (mean particle diameter of 50 nanometers) of the strontium titanate layer and fully agitating 4 g of polyethylene glycols were added and agitated and the dispersion liquid of strontium titanate were produced. After making it dry with a dryer until it applied on the glass substrate which has a conducting film of the tin oxide which doped fluoride for these dispersion liquid and became transparent visually among the air at 500 °C it calcinated for 45 minutes and cooled to the room temperature.

2) After reheating among the air the titanium dioxide layer produced by the adsorption 1 to the strontium titanate of coloring matter at 120 °C for 2 hours [0044]

[Formula 4]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of shown sensitizing dye into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support titanium dioxide thin film was prepared.

3) Combination with a charge transport layer and coloring matter and production of a cell [1-methyl-3-ethyl-imidazolium iodide] = 0.5M [ $I_2$ ] = the 1-methyl-3-ethyl-imidazolium of 0.05M -- doria -- a rate solution 90 weight sections Poly (ethylene glycol) diacrylate ( $M_w=600$ ) 8.5 weight section The mixed liquor of trimethylolpropane triacrylate 0.5 weight

section and azobisisobutyronitrile 1 weight section It applied to the substrate produced by 2) the glass substrate which wound the spacer uniformly and provided the tin oxide conductive layer which carried out the fluoride dope was piled up the circumference was closed with the epoxy resin and the hot press was carried out at 100 °C for 30 minutes. 4) It took out in the cell produced by the evaluation 4 of the cell the electrode was attached it irradiated with sunlight and light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0045] [Example 4]

1) Prepare 29 g of production grade titanium tetraisopropoxide of a titanium dioxide layer 19 g of drying ethanol and 18 g of drying ethanol the pure water 1.8 g and two kinds of solutions of 35% HCl solution 3 g add every to and agitate a little to it and produce sol. Carry out the spin coat of the prepared sol and irradiate with ultraviolet rays desiccation and after that and it is made to crystallize on the polymethylpentene board which provided the ITO film and is considered as titanium oxide membrane.

2) After reheating among the air the titanium dioxide layer produced by the adsorption 1 to the titanium dioxide of coloring matter at 120 °C for 2 hours [0046]

[Formula 5]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of shown sensitizing dye into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support titanium dioxide thin film was prepared.

3) On the coloring matter support titanium dioxide thin film produced by the combination 2 with a charge transport layer and coloring matter 20 ml of acetonitrile 10 mg of methyl methacrylate 7 mg of iodine tetrabutylammonium salts and optical radical generator (0.5 mg of trimethylolpropane triacrylate 1 mg of methylbenzo IRUFO mates) mixed liquor are applied and it is made to dry with a dryer. The bead of 10-micron divinylbenzene is uniformly bound as a spacer on it in piles with the bottom mercury-vapor lamp of argon gas atmosphere the optical



exposure was carried out and photo-curing of the polymethylpentene board which provided the ITO film was carried out.

4) It took out in the cell produced by the evaluation 3 of the cell the electrode was attached it irradiated with sunlight and light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0047][Example 5]

1) After adding 18 ml of nitric acid to 3 g of production niobium pentoxide ultrafine particles (mean particle diameter of 70 nanometers) of the niobium pentoxide layer and fully agitating 3.5 g of polyethylene glycols were added and agitated and the dispersion liquid of niobium pentoxide were produced. After making it dry with a dryer until it applied on the glass substrate which has a conducting film of the tin oxide which doped fluoride for these dispersion liquid and became transparent visually among the air at 600 °C it calcinated for 45 minutes and cooled to the room temperature.

2) After reheating among the air the niobium pentoxide layer produced by the adsorption 1 to niobium pentoxide of coloring matter at 120 °C for 2 hours [0048]

[Formula 6]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of shown coloring matter into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support niobium pentoxide thin film was prepared.

3) Combination with a charge transport layer and coloring matter [0049]

[Formula 7]

It comes out and 10 mg of hole conductors and azobisisobutyronitrile which is shown are dissolved in 30 ml of acetonitrile it applies to the coloring matter support electrode produced by 2 it is dried the glass substrate in which the tin oxide conducting film which carried out the fluoride dope was provided is piled up and a hot press is carried out at 100 °C for 1 hour.

4) It took out in the cell produced by the evaluation 3 of the cell the electrode was attached and the light energy conversion efficiency which irradiated with sunlight was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0050][Example 6]

1) After adding 21 ml of nitric acid to 5 g of production titanium dioxide ultrafine particles (mean particle diameter of 14 nanometers anatase) of the titanium dioxide layer and fully agitating 3.5 g of polyethylene glycols were added and agitated and the dispersion liquid of the titanium dioxide were produced. After making it dry with a dryer until it applied on the glass substrate which has a conducting film of the tin oxide which doped fluoride for these dispersion liquid and became transparent visually among the air at 460 °C it calcinated for 40 minutes and cooled to the room temperature.

2) After reheating among the air the titanium dioxide layer produced by the adsorption 1 to the titanium dioxide of coloring matter at 120 °C for 2 hours [0051]

[Formula 8]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of sensitizing dye shown into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support titanium dioxide thin film was prepared.

3) The coloring matter support titanium dioxide thin film produced by the combination 2 with a charge transport layer and coloring matter under a visible light exposure within isoindole of 0.15M containing 0.1M LiClO<sub>4</sub> and acetonitrile fluid with constant potential (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) photoelectrical depolymerization of the isoindole was carried out and the poly isoindole layer was formed. Under the present circumstances it was checked that the titanium dioxide layer had been thoroughly covered with the poly isoindole layer. The thickness of the poly isoindole single layer could be 10 microns.

4) Sealing resin was applied to the surroundings of the production titanium oxide membrane of a cell the glass substrate which has the tin-oxide electric conduction thin film which doped fluoride was set it was

stuck by pressure by hot pressing and sealing resin was solidified.

5) It took out in the cell produced by the evaluation 4 of the cell the electrode was attached it irradiated with sunlight and light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0052] [Example 7]

1) After adding 24 ml of nitric acid to 6 g of production strontium titanate ultrafine particles (mean particle diameter of 100 nanometers) of the strontium titanate layer and fully agitating 3.5 g of polyethylene glycols were added and agitated and the dispersion liquid of the titanium dioxide were produced. After making it dry with a dryer until it applied on the glass substrate which has a conducting film of the tin oxide which doped fluoride for these dispersion liquid and became transparent visually among the air at 500 °C it calcinated for 40 minutes and cooled to the room temperature.

2) After reheating among the air the strontium titanate layer produced by the adsorption 1 to the strontium titanate of coloring matter at 120 °C for 2 hours [0053]

[Formula 9]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of sensitizing dye shown into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support strontium titanate thin film was prepared.

3) Combination with a charge transport layer and coloring matter [0054]  
[Formula 10]

Come out and 10 mg of hole conductors and BTTB 1 mg which is shown are dissolved in 3 ml of acetonitrile. It applies to the coloring matter support electrode produced by 2) it is dried the glass substrate which wound a 10-micron spacer and in which the tin oxide conducting film which carried out the fluoride dope was provided is piled up and a hot press is carried out for 5 minutes at 200 °C.

4) It took out in the cell produced by the evaluation 3 of the cell the

electrode was attached it irradiated with sunlight and light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0055] [Example 8]

1) Prepare 29 g of production \*\* titanium tetraisopropoxide of a titanium dioxide layer 19 g of drying ethanol and 18 g of \*\* drying ethanol the pure water 1.8 g and two kinds of solutions of 35% HCl solution 3 g \*\* add every to \*\* agitate a little \*\* to it and produce sol. The spin coat of the sol adjusted on the glass substrate which provided the tin oxide which carried out the fluoride dope is carried out heat treatment is carried out at 600 \*\* desiccation and after that for 30 minutes and it is considered as titanium oxide membrane.

2) After reheating among the air the titanium dioxide layer produced by the adsorption 1 to the titanium dioxide of coloring matter at 120 \*\* for 2 hours [0056]

[Formula 11]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of sensitizing dye shown into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support titanium dioxide thin film was prepared.

3) The coloring matter support titanium dioxide thin film produced by the combination 2 with a charge transport layer and coloring matter under a visible light exposure Within the 0.15M isothianaphthene containing 0.1M LiClO<sub>4</sub> and acetonitrile fluid with constant potential (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) photoelectrical depolymerization of the thianaphthene was carried out and the polythianaphthene layer was formed. Under the present circumstances it checked that the titanium dioxide layer was thoroughly covered with polyisothianaphthene. The thickness of the polyisothianaphthene single layer could be 10 microns.

4) Sealing resin is applied around titanium oxide membrane on the coloring matter support titanium dioxide thin film produced by the production 3 of the cell and the substrate of polythianaphthene After setting the glass substrate which has the tin-oxide electric conduction thin film which doped fluoride and being stuck by pressure by hot

pressing the weight was put and sealing resin was solidified every 10 hours.

5) It took out in the cell produced by the evaluation 4 of the cell the electrode was attached it irradiated with sunlight and light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0057] [Example 9]

1) 0.01 mol of production \*\* metal barium and 40 mol of isopropanols of a barium titanate layer 0.03 mol of \*\* pure water 0.7 mol of acetic acid 30 mol of isopropanols \*\* Three kinds of solutions of 0.01 mol of titanium isopropoxide and 35 mol of isopropanol \*\* are prepared it adds every to \*\* and agitate a little \*\* to it next add 2000 mol of acetylacetone agitate in 80 \*\* nitrogen for 2 hours and consider it as a transparent solution. \*\* is added in the solution and sol is produced. Carry out the spin coat of the sol adjusted on the polymethylpentene board which provided the ITO film and irradiate with ultraviolet rays desiccation and after that and it is made to crystallize and is considered as a barium titanate film.

2) After reheating among the air the barium titanate layer produced by the adsorption 1 in the barium titanate layer of coloring matter at 120 \*\* for 2 hours [0058]

[Formula 12]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of shown sensitizing dye into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support barium titanate thin film was prepared.

3) Combination with a charge transport layer and coloring matter [0059]  
[Formula 13]

It comes out and 10 mg of hole conductors and azobisisobutyronitrile 1 mg which is shown are dissolved in 1 ml of acetonitrile it applies to the coloring matter support electrode produced by 2 it is dried the glass substrate in which the tin oxide conducting

film which carried out the fluoride dope was provided is piled up and a hot press is carried out at 100 °C for 1 hour.

4) It took out in the cell produced by the evaluation 3 of the cell the electrode was attached and the light energy conversion efficiency which irradiated with sunlight was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0060] [Example 10]

1) After adding 21 ml of nitric acid to 5 g of production titanium oxide ultrafine particles (mean particle diameter of 14 nanometers anatase) of the titanium dioxide layer and fully agitating 3.5 g of polyethylene glycols were added and agitated and the dispersion liquid of the titanium dioxide were produced. After making it dry with a dryer until it applied on the glass substrate which has a conducting film of the tin oxide which doped fluoride for these dispersion liquid and became transparent visually among the air at 460 °C it calcinated for 40 minutes and cooled to the room temperature.

2) After reheating among the air the titanium dioxide layer produced by the adsorption 1 to the titanium dioxide of coloring matter at 120 °C for 2 hours [0061]

[Formula 14]

It was immersed in the coloring matter solution which came out and dissolved 30 mg of sensitizing dye shown into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and the coloring matter support titanium dioxide thin film was prepared.

3) The coloring matter support titanium dioxide thin film produced by the combination 2 with a charge transport layer and coloring matter under a visible light exposure within isoindole of 0.15M containing 0.1M LiClO<sub>4</sub> and acetonitrile fluid with constant potential (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>) photoelectrical depolymerization of the isoindole was carried out and the poly isoindole layer was formed. Under the present circumstances the titanium dioxide layer checked that it had been thoroughly covered with the poly isoindole layer. The thickness of the poly isoindole single layer was 10 microns.

4) Sealing resin was applied to the surroundings of the production

titanium oxide membrane of a cell the glass substrate which has the tin-oxide electric conduction thin film which doped fluoride was set it was stuck by pressure by hot pressing the weight was put and sealing resin was solidified every 10 hours.

5) It took out in the cell produced by the evaluation 4 of the cell the electrode was attached it irradiated with sunlight and light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0062] [Comparative examples 1-10]

1) each production of a semiconductor electrode layer -- as for the comparative examples 3-10 as well as [ the comparative example 2 ] Example 2 the comparative example 1 produced the substrate with a semiconductor electrode respectively like Examples 3-10 like the method of producing Example 1.

2) 0.001 mol of sensitizing dye shown by adsorption following (a) - (j) to the semiconductor electrode of coloring matter was dissolved into 100 ml of ethanol solutions which carried out dehydrating treatment. After reheating among the air the semiconductor electrode layer produced by 1) at 120 \*\* for 2 hours the semiconductor electrode was immersed in the coloring matter solution for 5 hours. After washing this by the ethanol which carried out dehydrating treatment it was made to dry under a nitrogen atmosphere and coloring matter support semiconductor membrane was prepared.

[0063] In the comparative example 1 the compound which shows by (h) according to (g) and the comparative example 8 is shown by (i) according to the comparative example 9 and is shown [ the comparative example 10 ] by (j) according to (e) and the comparative example 6 at (f) and the comparative example 7 was used by (d) and the comparative example 5 by (c) and the comparative example 4 according to (a) and the comparative example 2 at (b) and the comparative example 3.

[0064]

[Formula 15]

[0065]

[Formula 16]

[0066]

[Formula 17]

3) To the coloring matter support titanium dioxide thin film produced by being impregnated of a charge transport layer and the production 2 of the cell. At the comparative example 1 it is 1 millimol \*\*\*\*\* about the charge transport layer which consists of a compound of (\*\*) and comparative example (\*\*) by (o) and the comparative example 9 by (n) and the comparative example 8 according to (l) and the comparative example 6 in (k) and the comparative example 5 at (m) and the comparative example 7. The charge transport layer of the comparative examples 2-4 is the respectively same substance as the substance of Examples 2-4 and its manufacturing method is also the same.

[0067]

[Formula 18]

[0068]

[Formula 19]

A hotpress is carried out after pulling to a vacuum together with a coloring matter support electrode as a charge transport layer is inserted the same substrate with an electrode of a substrate as the time of producing a semiconductor electrode respectively. Around the back substrates sealing resin is applied and it is made to dry and is considered as a cell.

4) It took out in the cell produced by the evaluation 3 of the cell the electrode was attached it irradiated with sunlight and light energy conversion efficiency was measured. The short-circuit current was measured and the jointing condition was evaluated. Continuous use for one more week was performed and measurement of light energy conversion efficiency and a short-circuit current were measured. The result is shown in the following table 1.

[0069]

[Table 1]

[0070]

[Effect of the Invention] By this invention the solid sensitization type



optoelectric transducer which has photoelectric conversion efficiency equivalent to the sensitization type solar cell of the conventional wet type was obtained fast improve efficiency and exfoliation of an electrode and a charge transport layer were suppressed as compared with the conventional solid sensitization type solar cell and reinforcement of the cell was realized.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The schematic diagram showing the section of the solar cell which is one example of the optoelectric transducer by this invention.

[Description of Notations]

- 1 Transparent substrate
  - 2 Transparent electrode
  - 3 Semiconductor electrode
  - 4 Coloring matter (thing with combination with a charge transport layer)
  - 5 Charge transport layer (thing with combination with coloring matter)
  - 6 Counter-electrode
  - 7 Substrate
-

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-268890  
(P2000-268890A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平11-69281

(22) 出願日 平成11年3月15日 (1999.3.15)

(71) 出願人 000003078  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
(72) 発明者 米 津 麻 紀  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝研究開発センター内  
(72) 発明者 堀 口 昭 宏  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会  
社東芝研究開発センター内  
(74) 代理人 100064285  
弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

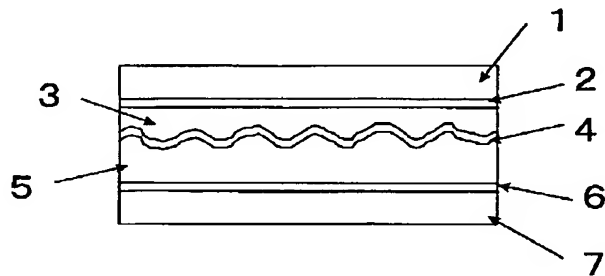
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電変換素子用の光増感色素

(57) 【要約】

【課題】 優れた光電変換効率を有し、電極と電荷輸送層の剥離が抑えられてセルの長寿命化が実現された、固体の増感型の光電変換素子の提供。

【解決手段】 半導体電極と、これに担持された M L 1 L 3 L 4 L 5 及び／又は M L 2 L 6 L 7 で表わされる色素〔M はルテニウム、オスミウム、鉄であり、L 1、L 2 は未置換又は 1～3 個のカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基で置換された有機配位子。L 3～L 5 又は L 6～L 7 のうちそれぞれ少なくとも 1 つは X-Y (X は水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基、アミノ基。Y は 2 価の C<sub>3</sub>～C<sub>30</sub> 置換又は非置換芳香族化合物) で表わされる結合基によって M と電荷輸送層とを結合し得るもの〕と、この色素と結合を有する電荷輸送層を有する、光電変換素子。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】半導体電極と、

前記半導体電極の上に担持され、また、化学結合基を介して電荷輸送層と化学的に結合している下記

ML1L3L4L5および／またはML2L6L7で表わされる色素〔式中、Mはルテニウム、オスミウム、鉄から選択され、L1、L2は、各々独立に、未置換のまたは1つもしくは2つもしくは3つのカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基から選択される少なくとも1種の置換基で置換された2座もしくは3座の有機配位子で、L3～L5またはL6～L7のうちそれぞれ少なくとも1つは、X-Y（ただし、Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選択される置換基であって、中心金属Mに配位結合しており、Yは2価の炭素数3～30の置換または非置換の芳香族化合物構造からなる）で表わされる結合基であって、その結合基を介して電荷輸送層と化学的に結合している〕を有する電荷輸送層を有することを特徴とする、光電変換素子。

【請求項2】ML1L3L4L5および／またはML2L6L7

〔式中、Mはルテニウム、オスミウム、鉄から選択され、L1、L2は、各々独立に、未置換のまたは1つもしくは2つもしくは3つのカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基から選択される少なくとも1種の置換基で置換された2座もしくは3座の有機配位子で、L3～L5またはL6～L7のうちそれぞれ少なくとも1つは、X-Y-Z（ただし、Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選択される置換基であって、中心金属Mに配位結合しており、Yは2価の炭素数3～30の置換または非置換の芳香族化合物構造からなり、Zは電荷輸送層と化学結合を形成し得る反応基である）〕で表わされる、光電変換素子用の光増感色素。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体の光電変換素子に関するものであって、光電気エネルギー変換効率を従来より向上させ、かつ、色素担持電極と電荷輸送層との剥離を防いだ光電変換素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】光増感型太陽電池として、大阪大学有機光工学研究センター主催の第5回有機光工学研究センターシンポジウム要旨集「半導体光触媒の基礎物性と応用」の予稿集『ソリッドステート色素増感太陽電池』に記載されているように、ポリマーを色素と結合させて電荷輸送層とし、発電を行ったものもある。ここでは、色素と電荷輸送層を接合ではなく結合させる方法として、以下のような方法を用いている。色素としてルテニウム

色素（シス-3-（ピロール-1-イルメチル）ピリジン-N, N'-ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシル酸）ルテニウム（II））を用い、ピロールおよびC1O4<sup>-</sup>を含む溶液中で電解重合させて、ポリピロール（電荷輸送層）合成と同時に、色素との結合を作っている。しかしこの方法も光エネルギー変換効率が1%以下と低く、実用化には到っていないのが現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】湿式の増感型太陽電池では、大阪大学有機光工学研究センター主催の第5回有機光工学研究センターシンポジウム要旨集「半導体光触媒の基礎物性と応用」予稿集の『ソリッドステート色素増感太陽電池』に記載されているように、色素を吸着させた半導体電極と固体電荷輸送層を化学結合するというのも1つの方法である。しかし、ここで用いられている色素は、吸収特性が悪く、長波長吸収特性が悪いため、電子移動が、結合がないときと比較して、色素と電荷輸送層との間に結合があるために高速に行われているにも関わらず、光電気エネルギー変換効率が湿式セルの10分の1以下に減少しているという問題があった。

【0004】本発明では、電荷輸送層と化学的な結合を形成し、かつ光吸収特性も良好な色素を用いる事で、以上記述したような電荷輸送層を固体にしたときの、光エネルギー変換効率低下および色素と電荷輸送層との剥離の問題を同時に解決する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明では、電荷輸送層が固体の色素増感型の光電変換素子において、色素と電荷輸送層とを結合させることで、色素-電荷輸送層間を単位時間当たりに移動できる電荷が多くなり、かつ、光エネルギー変換効率が高く、更に色素と電荷輸送層との間の剥離を防ぐことができ、従来の固体電荷輸送層を用いた光電変換素子に見られた問題点を一気に解決できる素子を提供する。

【0006】具体的には、色素の配位子に電荷輸送層と化学結合を形成し得る基を有した配位子を用いて電荷輸送層と色素担持電極とを強固に結合させ、さらにその配位子によって、色素の光吸収性が長波長化するために光エネルギー変換効率が飛躍的に向上し、今まで固体の電荷輸送層で問題であった、接合と光エネルギー変換効率、剥離の問題を同時に解決することが出来る。

【0007】前述の第5回有機光工学研究センターシンポジウム要旨集に記載されているセルは、電荷輸送層への電子移動は結合を持たない色素を用いた時よりも向上しているにも関わらず、光エネルギー変換効率が1%以下と湿式セルの10分の1以下である事に問題があった。我々が詳細に検討した結果、光エネルギー変換効率の低下の原因は、この色素では光吸収特性が低下、つまり、吸収が急激に短波長化しているからであるというこ

とが分かった。色素に錯体を用いている場合、色素と電荷輸送層とを結合したときに、色素の吸収が低下するのであれば、その低下の原因は、半導体電極に吸着している側の配位子ではなく、電荷輸送層と結合している側の配位子にあると考え、電荷輸送層と結合している側の配位子に着目した。その種類を様々に変化させて、色素やセルの特性を評価した。その結果、電荷輸送層と結合を持つ配位子としてピリジンのような中心金属に配位する部分自体が環構造を有する分子を用いると、色素の長波長吸収特性が著しく悪化し、光エネルギー変換効率が低下することがわかった。逆に、配位結合をする官能基

(例えば水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基、アミノ酸基)にベンゼン環等の有機分子が結合している構造の、配位部分と炭化水素部分が環構造を持っていない、配位子の骨格がマクロに見て直線構造をしている分子を配位子に用いた色素では、色素の光吸収特性が飛躍的に向上し、長波長吸収するという結果が得られた。当然セルとしては光エネルギー変換効率が驚異的に向上を示す結果となった。

【0008】色素と電荷輸送層とが結合を持たないセルで、色素-電荷輸送層間で剥離が起きる原因として、色素-電荷輸送層間の熱膨張係数の差や電荷輸送層を含ませる時の相変化に伴う体積変化などが考えられる。また、結合を持たない時にはファンデルワールス力のみでの接合であるので分子同士が隣接しているだけであり、電子が高速で受け渡されるに十分な距離まで近づく事が出来ない。しかし結合を持つ事で、分子同士が繋がり、共有結合で結ばれる事になるために、電子移動が高速に行われるようになった。また、色素の構造として、中心金属に配位する部分と芳香環もしくは炭化水素部分とが1重結合で結合しているために、電荷輸送層と結合を持った芳香環もしくは炭化水素部分がその1重結合を中心にして回転する事が出来る。そのために配位子および色素としての構造の自由度を持ち、熱応力などによる剥離が起こらない。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明による色素(以下、増感色素ということがある)は、光電変換素子となったときに、電荷輸送層と、結合基を介して化学的に結合をして、下記

$ML_1L_3L_4L_5$ および/または $ML_2L_6L_7$

〔式中、Mはルテニウム、オスミウム、鉄から選択され、 $L_1$ 、 $L_2$ は、各々独立に、未置換のまたは1つもしくは2つもしくは3つのカルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基から選択される少なくとも1種の置換基で置換された2座もしくは3座の有機配位子で、 $L_3 \sim L_5$ または $L_6 \sim L_7$ のうちそれぞれ少なくとも1つは、 $X-Y-Z$ (ただし、Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選択される置換基であっ

て、中心金属Mに配位結合しており、Yは2価の炭素数3~30の置換または非置換の芳香族化合物構造からなる)で表わされる結合基であって、その結合基を介して電荷輸送層と化学的に結合している〕で表される。

【0010】結合をしていない色素単体では、請求項2に示すように、配位子の $L_3 \sim L_5$ または $L_6 \sim L_7$ のうちの、それぞれ少なくとも1つは、 $X-Y-Z$ (ただし、Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選択される置換基であって、中心金属Mに配位結合しており、Yは2価の炭素数3~30の置換または非置換の芳香族化合物構造からなり、Zは電荷輸送層と化学結合をし得る反応基となっている)。

【0011】このような本発明による色素は、電荷輸送層との結合を有することで電荷輸送層から高速で受け渡されるようになり、また電荷輸送層との結合が強固で色素-電荷輸送層間の剥離が起こりにくく、かつ、光吸収特性が良好で光エネルギー変換効率が驚異的に高いという効果が同時に起こる事が最大の特徴である。

【0012】増感色素は半導体電極と強く結合する為に、半導体電極表面との化学的な相互作用によって吸着もしくは結合出来るような官能基を持つ事が好ましい。例えば、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホン基、シアノ基などの官能基を分子中に持つことが好ましい。

【0013】増感色素は、6配位の色素、好ましくは $RuLa_3$ 、 $RuLb_2$ 、 $RuLc_2L_2$ 、 $RuLdL_3$ 、 $OsLa_3$ 、 $OsLb_2$ 、 $OsLc_2L_2$ 、 $OsLdL_3$ 、 $FeLa_3$ 、 $FeLb_2$ 、 $FeLc_2L_2$ 、 $FeLdL_2$ 型の6配位の色素で、上記のように半導体電極に吸着もしくは結合を持てるような官能基を持って半導体電極に吸着あるいは結合でき、さらに、中心金属に対して請求項に記載の $X-Y-Z$ のような結合基を介して電荷輸送層と結合している。具体的には色素の、電荷輸送層と結合を作る側の配位子は、一般式 $X-Y-Z$ (Xは水酸基、チオール基、カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホン酸基およびアミノ基からなる群から選ばれ、中心金属Mに配位しており、また、Yは2価の炭素数3~30の置換または非置換の芳香族化合物構造で、好ましくは色素の電子状態を変化させる官能基で置換され、より好ましくは官能基が電子供与性の置換基、例えば-O-R、-N-R、COOR、CONR<sub>2</sub>、COR(Rはアルキル基)など)で書き表す事が出来る、配位部分と芳香環部分が1重結合している配位子を用いる事が重要である。Yは、フェニレン誘導体、フェニレンビニレン誘導体、ピフェニレン誘導体、チエニレン誘導体などが好ましく、また、クロロメチルフェニル基などのハロゲン化メチルアリル基類、ヒドロキシメチルフェニル基などのヒドロキシメチルエポキシ基、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、アニリン誘導体、などを含む構造がよ

い。

【0014】こうした色素を用いると、半導体電極、電荷輸送層、それぞれとの接着性が向上し、熱サイクルなどによる剥離などを防止する事が可能となり、太陽電池の耐久性を向上させる事が出来る。これは電荷輸送層と結合している配位子部分に依存し、色素の中心金属への配位部分と芳香環や共役を持った構造との間が、1重結合を持つことで分子が柔らかい構造を持ち、応力による色素-電荷輸送層間で分解や離脱は起こらなくなる。さらには、そのような構造の配位子を用いた色素の光吸収特性は飛躍的に向上しており、電荷輸送層から色素への電荷移動が高速かつ円滑に行われる様になる為に、光エネルギー変換効率を大幅に向上させる事が可能となる。また色素は、色素同士で結合を有してもよく、最終的に上記のような色素と電荷輸送層が強固な結合を持つてつながっていれば良い。本発明で好ましい光電変換素子は、色素の電荷輸送層と結合している配位子部分と電荷輸送層とが共役している色素と、電荷輸送層と、を有するものである。

【0015】電荷輸送層は少なくとも、対極表面から電子を受け取り、色素に渡すことで3価となった色素を2価に戻す働きをするキャリア担体材料あるいはキャリア伝導性材料からなることを特徴とする。電荷輸送層中を移動するキャリアは電子でもホールでもイオンでも良い。イオンは可逆的に酸化還元可能なイオン種が用いられる。電荷輸送層を構成するこれらの材料は流動性がなく、ゲル状態、あるいは固体状態のものが用いられる。

【0016】以下に示すような電荷輸送層はどの材料も最終的に色素と結合を持つ。色素と電荷輸送層が結合を持った時の結合基としては、炭素-炭素結合、炭素-酸素結合、C-N-、C-Si-、Si-O-などが結合強度の点から好ましく、例えばメチレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、イミド結合、シロキサン結合などがあげられる。また、特にホール輸送性層の場合、配位子と電荷輸送層が共役する様な結合基が選択されることが望ましい。

【0017】キャリアがイオンである場合、電荷輸送層を構成する材料系としては、1. 固体電解質材料、2. ゲル電解質材料、3. 溶融塩電解質材料などを良好に用いる事が出来る。

【0018】1. 固体電解質材料としては、可逆的に酸化還元可能なイオン種とイオン伝導性高分子化合物の混合物が用いられる。イオン種は可逆的に酸化還元可能なものであれば特に限定されないが、例えばヨウ素のイオン ( $I^- / I_3^-$ )、セレンのイオン ( $Se^{2-} / Se_2^{2-}$ )、テルルのイオン ( $Te^{2-} / Te_2^{2-}$ )、フェロシアン/フェリシアンイオン ( $[Fe(CN_6)]^{4-} / [Fe(CN_6)]^{3-}$ )、タングステン、モリブデンなどの金属のシアノ錯塩類、 $H_3PO_2^-$ 、 $S_2O_4^{2-}$ などのイオン種が挙げられる。イオン伝導性高分子化合物

としては例えば、ポリエーテル類、ポリエステル類、ポリアミン類、ポリスルフィド類などの極性高分子化合物が用いられる。

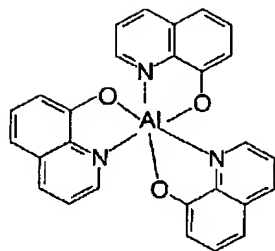
【0019】2. ゲル電解質材料としては、①極性有機溶媒、②ゲル化剤、③可逆的に酸化還元可能なイオン種、から構成されるものが良好に用いられる。①極性有機溶媒は、③のイオン種を良好に溶解するものであれば特に限定されないが、非プロトン性の有機溶媒であることが好ましい。例えばアセトニトリルやエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのエステル類、ラクトン類、もしくはその混合物などが考えられる。②のゲル化剤としては、高分子ゲル化剤が良好に用いられる。例えば架橋ポリアクリル樹脂誘導体や架橋ポリアクリロニトリル誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体やシリコン樹脂類、側鎖に含窒素複素環式四級化合物塩構造を有するポリマーなどの高分子ゲル化剤などが用いられる。③の可逆的に酸化還元可能なイオン種としては、1. 固体電解質の項で述べたのと同様なイオン種を用いることができる。

【0020】3. 溶融塩ゲル電解質材料としては、可逆的に酸化還元可能なイオン種が常温型溶融塩に溶解した溶融塩電解液がゲル化剤によってゲル化しているか、あるいは酸化還元可能な常温型溶融塩がゲル化剤によってゲル化したものが用いられる。可逆的に酸化還元可能なイオン種としては、1. 固体電解質の項で述べたのと同様なイオン種をもちいることができる。常温型溶融塩としては、ピリジニウム塩類、イミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式四級アンモニウム塩化合物類が良好に用いられる。可逆的に酸化還元可能な溶融塩としては、1. 固体電解質の項で述べたのと同様なイオン種を対アニオンとする上述のような含窒素複素環式四級アンモニウム塩化合物類が用いられる。ゲル化剤としては、2. ゲル電解質材料の項で述べたのと同様な高分子ゲル化剤などを用いることが出来る。さらには含窒素複素環式四級アンモニウム塩構造を側鎖として有する高分子化合物をゲル化剤としてもよい。

【0021】固体ホールもしくは電子移動材料としては、結晶性もしくはアモルファス性の有機低分子化合物やこれらホールあるいは電子輸送性分子構造を側鎖あるいは主鎖中に有する高分子化合物、さらには共役性高分子化合物などが用いられる。ホールあるいは電子輸送性化合物としては、例えば結晶性を持つものとして、各種金属フタロシアニン誘導体、ペリレンテトラカルボン酸類、ペリレンやコロネン類等、多環芳香族誘導体、テトラチアフルバレン類、テトラシアノキノジメタン類等の電荷移動錯体などを挙げることができ、アモルファス材料としては、例えば、

【0022】

【化1】



で示されるアルミニウム化合物、ジアミン類、各種オニサジアゾール誘導体、などが挙げられる。ホールあるいは電子輸送性分子構造を側鎖あるいは主鎖中に有する高分子化合物としては、上述したホールあるいは電子輸送性分子構造を側鎖あるいは主鎖中に有するものであり、例えばポリN-ビニルカルバゾール類が挙げられる。共役性高分子化合物としては、ポリピロール誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリナフテン誘導体、ポリチアナフテン誘導体、ポリアニリン類、ポリフェニレン類、ポリフェニレンビニレン類、ポリシラン類などの導電性あるいは半導体性高分子が挙げられる。

【0023】本発明で用いられる透明基板は、透明な材料であればよく、例えばガラスやポリマーフィルムなどが挙げられる。

【0024】透明導電層は、透明で、かつ電極表面が導電性を持つ材料ならば何でもよく、例えばフッ素やインジウム、アルミニウムなどをドーブした酸化錫、酸化亜鉛などが好ましい。また、光透過をあまり遮らない程度の微量ならば、不透明な金属層、例えば、白金、金、銀、アルミニウム、銅等が含まれていてもよい。

【0025】対電極としては、導電性の高い材料であれば何でもよい。また、透明でも不透明でも構わない。材料は、電気化学的に安定で、導電性の高い材料が好ましく、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム等の金属や、グラファイト、および上記の透明導電層などが考えられる。

【0026】半導体電極として用いられる材料は、可視光領域の光吸収が少ない半導体であればよく、金属酸化物半導体では遷移金属の酸化物、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステンの酸化物、およびこれらの複合酸化物または酸化物混合物が好ましい。 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{MgTiO}_3$ 、 $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  のようなペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物または酸化物混合物、 $\text{GaN}$  なども良好に用いることができる。

【0027】半導体電極の作製法は、半導体電極材料の微粒子を溶媒中に分散させたペーストを基板上に塗り付け、乾燥、焼成するという塗布法や、原料にアルコキシドを用いてディッピング・スピニング・スピンコートなどするゾルゲル法、CVD法やスパッタなどの気相法、陽極酸化法、

また、溶媒界面で酸化物を作製する方法などが考えられる。

【0028】また、半導体電極はより多くの増感色素を吸着するために、表面積が大きい方が好ましく、ラフネスファクター（ $R_f$ ：ガス吸着や、水銀圧入などによる比表面積測定装置によって測定された、基板の単位面積に対する酸化物半導体の表面積のこと。）が少なくとも20以上、好ましくは100以上、さらに好ましくは1000以上、あるとよい。表面積を大きくする為、もしくは、表面の状態を変化させてより多くの色素を吸着できるようにする為に、薄膜を作製する際に型を用いたり、薄膜作製後にエッチングや酸アルカリ処理等を行っても構わない。また、薄膜作製時に、有機ポリマービーズなどを添加し、薄膜熱処理の際に飛散させて、ポーラス構造を作製してもよい。

【0029】半導体材料は結晶になっている事が好ましいが、一部アモルファスでも、全てアモルファスでも構わない。また、酸素欠陥があっても構わない。

【0030】ここでいう、透明電極や半導体電極とは、色素に到達する光量を低下させない為に、可視光波長領域の光を透過する性質を持っており、300nmから800nmの光を少なくとも30%、好ましくは50%、より好ましくは70%以上透過するものである。

【0031】セルは、好ましくは以下のようにして作製することができる。透明基板にスパッタやCVDなどで透明導電層を設け、その上に上記の半導体電極を作製する。半導体電極は、作製方法は上記のどの方法でもよいが、電気導電性が高く、表面積の大きいポーラス体構造を持っていることが好ましい。半導体電極表面に色素を担持させるが、その際にある程度水分を飛ばしておくことが好ましい。色素は水分によって分解が起こるものもあるために、半導体電極基板は、色素吸着の前に熱処理などをして電極内の水分量を減らしておくことが好ましい。色素の半導体電極への吸着および色素と電荷輸送層との結合の方法は①色素を半導体電極に吸着させてから電荷輸送層を電解重合等で電荷輸送層の作製と色素と電荷輸送層との結合とを同時に行う方法、②色素を半導体電極に吸着させておき、電荷輸送層材料を塗布等した後、光や熱で反応させ、結合させる方法、③色素に予め電荷輸送層を構成する分子を結合させておき、その電荷輸送性分子付きの色素を半導体電極に吸着させる方法、などが考えられる。

【0032】①の方法としては例えば電荷輸送層に共役性高分子を用いた時などが考えられる。まず色素の、電荷輸送層と結合する側の配位子に反応基を付加しておき、その反応基と、高分子にしたい物質のモノマーとを反応させ、配位子の先にモノマーが付与されている色素を作製する。そのようにして作製したモノマー付き色素を有機溶媒に溶解し、半導体電極をその溶液に浸漬し、好ましくは還流することによって、半導体電極表面に色

素を吸着させる。この色素担持半導体電極を、電荷輸送材料のモノマーおよび支持塩を有機溶媒にとかした溶液内に浸し、電解重合させる。

【0033】②の方法としては、電荷輸送層と結合する側の配位子に反応基が付加された色素を、半導体電極に吸着させる。吸着方法としては色素を溶解した有機溶媒に半導体電極を浸漬し、好ましくは還流してもよい。このようにして作製した色素担持半導体電極上に、固体状もしくは溶液に溶解した電荷輸送材料（必要であればラジカル発生剤などの触媒）を塗布し、乾燥後、熱または光によって反応、もしくはゲル化させる。

【0034】③の方法では、電気伝導を示す電荷輸送性分子に結合されているような色素を作製し、そのような色素を半導体電極上に吸着させる。吸着方法は、色素を有機溶媒等に溶解し、その溶液中に半導体電極を浸漬させることによって吸着させる。この際、還流してもよい。

【0035】以上のようにして作製した電荷輸送層と結合を有した色素担持電極に電極を設けることで、セルを形成する。

【0036】セルにしたときに、両電極間の距離が大きいと、電荷輸送層を通る間にロスが大きくなる為に、電極間距離は電極同士が接触しなければ、出来るだけ小さい方がよい。

【0037】色素と電荷輸送層との間の、電子の移動効率を知る為には、短絡電流を測定すればよい。電流値が大きいほど、効率よく色素から半導体電極まで電子が流れている事になる。この測定値を、初期値と長時間使用後の値とを比較して剥離状態を判断した。低下しているようであれば剥離していると考えられる。光エネルギー変換効率は、太陽光（AM1.5）を照射した時に測定した以下の式内のパラメータによって、簡単に導く事が出来る。

$$\eta_{\text{global}} = (i_{\text{ph}} \times V_{\text{oc}} \times f f) / I_s$$

$\eta_{\text{global}}$ は光エネルギー変換効率、 $i_{\text{ph}}$ は短絡電流密度、 $V_{\text{oc}}$ は開放電圧、 $f f$ はフィルファクター、 $I_s$ は照射光の強度である。

【0038】

【実施例】以下に本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0039】〔実施例1〕

#### 1) 二酸化チタン層の作製

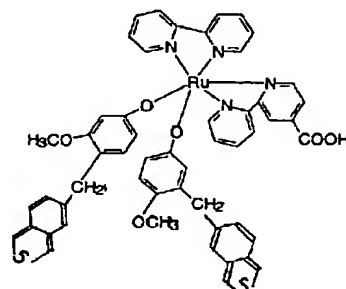
二酸化チタン超微粒子（平均粒径14ナノメートル、アナターゼ）5gに硝酸21mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール3.5gを加えて攪拌し、二酸化チタンの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中440℃で45分焼成し、室温まで冷却した。

#### 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

1) で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0040】

【化2】



で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

#### 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜を、可視光照射下で、0.1MLiClO4を含む0.15Mイソチアナフテン、アセトニトリル溶液中で、定電位（vs. Ag/Ag+）にて、チアナフテンを光電解重合してポリチアナフテン層を形成した。この際、色素担持二酸化チタン薄膜が完全にポリチアナフテン層によって被覆されたことを確認した。ポリチアナフテン単独層の膜厚は10ミクロンとした。

#### 4) セルの作製

3) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜とポリイソチアナフテンの基板の酸化チタン膜のまわりに封止樹脂を塗布し、フッ素をドーピングした酸化スズ導電薄膜を有するガラス基板をホットプレス法により圧着して、封止樹脂を固化させ、本発明のセルを作製した。

#### 5) セルの評価

4) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0041】〔実施例2〕

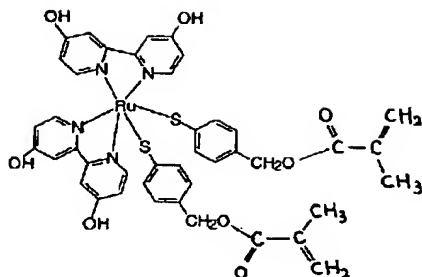
#### 1) チタン酸バリウム層のCVDでの作製

フッ素ドーブをした酸化錫の導電体層が設けられているガラス基板を、エタノール中で超音波洗浄し、基板として用いる。原料はバリウムβ-ジケトネートビス（ジピバロイルメタナート）バリウムとチタンイソプロポキシドを用い、それぞれ200℃、60℃で気化させ、基板温度600℃、全圧10トール、酸素圧2トールにて4時間成膜を行った。

#### 2) 色素のチタン酸バリウムへの吸着

【0042】

【化3】



で示された色素30mgを脱水処理をしたエタノール中に溶解し、1)で作製した半導体電極基板をその溶液中に5時間浸漬させる。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

よう化テトラブチルアンモニウム塩を10mg、よう素を5mg、ラジカル発生剤としてAIBNを2mg、ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(Mw=600)70mgを1mlのTHFに溶解し、2)で作製した半導体電極付き基板に塗布し、ドライヤーで乾燥させる。

### 4) セルの作製

2)で作製した色素担持二酸化チタン薄膜基板の上に10ミクロンのポリジビニルベンゼンのビーズをスパーサーとして均一にまき、フッ素ドーブの酸化錫薄膜が設けられたガラス基板を重ね、電解質注入孔を残して周囲をエポキシ樹脂で封止した。注入孔から[ヨウ化テトラブチルアンモニウム]=0.5M、[ヨウ化カリウム]=0.02M、[I<sub>2</sub>]=0.03Mのアセトニトリル/炭酸エチレン混合溶液(容量比10/90)を90重量部、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート(Mw=600)8.5重量部、トリカチロールプロパントリアクリレート0.5重量部、アゾビスイソチロニトリル(AIBN)1重量部の混合液を注入した。注入後、注入孔をエポキシ樹脂で封孔した。封孔後、60℃、10時間加熱して、本発明のセルを作製した。

### 5) セルの評価

4)で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0043】【実施例3】

### 1) チタン酸ストロンチウム層の作製

チタン酸ストロンチウム(平均粒径50ナノメートル)8gに硝酸25mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール4gを加えて攪拌し、チタン酸ストロンチウムの分散液を作製した。この分散液を、フッ素

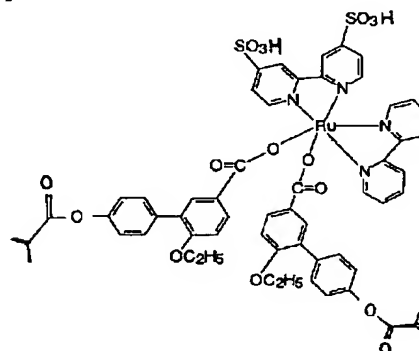
をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板の上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中500℃で45分焼成し、室温まで冷却した。

### 2) 色素のチタン酸ストロンチウムへの吸着

1)で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0044】

【化4】



で示された増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合およびセルの作製

[1-メチル-3-エチル-イミダゾリウム-アイオダイド]=0.5M、[I<sub>2</sub>]=0.05Mの1-メチル-3-エチル-イミダゾリウムトリアレート溶液を90重量部、ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート(Mw=600)8.5重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート0.5重量部、AIBN 1重量部の混合液を、2)で作製した基板に塗布し、スパーサーを均一にまき、フッ素ドーブした酸化錫導電層を設けたガラス基板を重ね、周囲をエポキシ樹脂で封止して、100℃で30分ホットプレスした。

### 4) セルの評価

4)で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0045】【実施例4】

### 1) 二酸化チタン層の作製

①チタンテトライソプロポキシド29gと脱水エタノール19g、また、②脱水エタノール18gと純水1.8gと35% HCl水溶液3g、の2種類の溶液を用意し、①に②を少量ずつ添加し攪拌し、ゾルを作製する。ITO膜を設けたポリメチルペンテン基板の上に、調製したゾルをスピンコートし、乾燥、その後紫外線を照射し



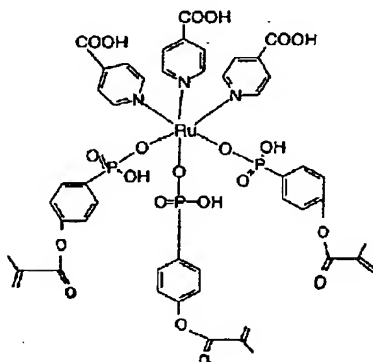
結晶化させ、酸化チタン膜とする。

## 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

1) で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0046】

【化5】



で示された増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

## 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜上に、アセトニトリル20ml、メチルメタクリレート10mg、よう化テトラブチルアンモニウム塩7mg、光ラジカル発生剤（トリメチロールプロパントリアクリレート0.5mg、メチルベンゾイルフォメート1mg）混合液を塗布し、ドライヤーで乾燥させる。その上に10ミクロンのジビニルベンゼンのビーズをスペーサーとして均一にまき、ITO膜を設けたポリメチルペンテン基板を重ねてアルゴンガス雰囲気下水銀灯で光照射して光硬化させた。

## 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0047】（実施例5）

## 1) 五酸化ニオブ層の作製

五酸化ニオブ超微粒子（平均粒径70ナノメートル）3gに硝酸18mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール3.5gを加えて攪拌し、五酸化ニオブの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中600℃で45分焼成し、室温まで冷却した。

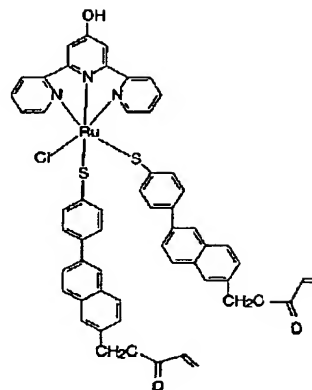
## 2) 色素の五酸化ニオブへの吸着

1) で作製した五酸化ニオブ層を、空气中120℃で2

時間再加熱した後、

【0048】

【化6】

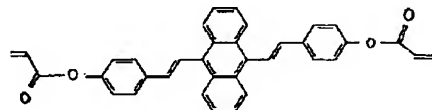


で示された色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持五酸化ニオブ薄膜を調製した。

## 3) 電荷輸送層と色素との結合

【0049】

【化7】



で示されるホールコンダクタ10mg、AIBN1mgをアセトニトリル30mlに溶解し、2) で作製した色素担持電極に塗布し、乾燥させ、フッ素ドーピングした酸化錫導電膜が設けられたガラス基板を重ね、100℃で1時間ホットプレスする。

## 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射した光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0050】（実施例6）

## 1) 二酸化チタン層の作製

二酸化チタン超微粒子（平均粒径14ナノメートル、アナターゼ）5gに硝酸21mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール3.5gを加えて攪拌し、二酸化チタンの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中460℃で40分焼成し、室温まで冷却した。

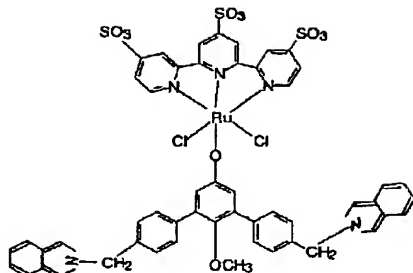
## 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

1) で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2

時間再加熱した後、

【0051】

【化8】



で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜を、可視光照射下で、0.1M LiClO<sub>4</sub>を含む0.15Mのイソインドール、アセトニトリル溶液内で、定電位 (vs. Ag/Ag+) にて、イソインドールを光電解重合させポリイソインドール層を形成した。この際、二酸化チタン層が完全にポリイソインドール層で被覆されたことを確認した。ポリイソインドール単独層の膜厚は、10ミクロンとした。

### 4) セルの作製

酸化チタン膜のまわりに封止樹脂を塗布し、フッ素をドーピングした酸化スズ導電薄膜を有するガラス基板を合わせて、ホットプレス法により圧着し、封止樹脂を固化させた。

### 5) セルの評価

4) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0052】〔実施例7〕

### 1) チタン酸ストロンチウム層の作製

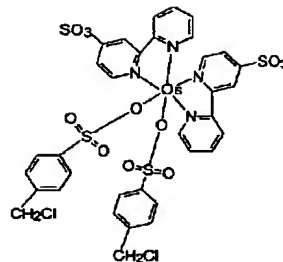
チタン酸ストロンチウム超微粒子 (平均粒径100ナノメートル) 6gに硝酸24mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール3.5gを加えて攪拌し、二酸化チタンの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中500℃で40分焼成し、室温まで冷却した。

### 2) 色素のチタン酸ストロンチウムへの吸着

1) で作製したチタン酸ストロンチウム層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0053】

【化9】

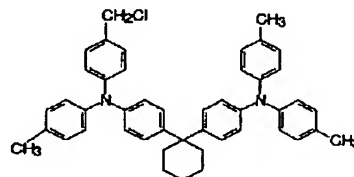


で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持チタン酸ストロンチウム薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

【0054】

【化10】



で示されるホールコンダクタ10mg、BTB 1mgをアセトニトリル3mlに溶解し、2) で作製した色素担持電極に塗布し、乾燥させ、10ミクロンのスプレーをまき、フッ素ドーピングした酸化錫導電膜が設けられたガラス基板を重ね、200℃で5分間ホットプレスする。

### 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0055】〔実施例8〕

### 1) 二酸化チタン層の作製

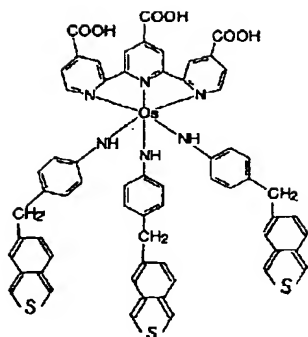
①チタンテトライソプロポキシド29gと脱水エタノール19g、また、②脱水エタノール18gと純水1.8gと3.5% HCl水溶液3g、の2種類の溶液を用意し、①に②を少量ずつ添加し攪拌し、ゾルを作製する。フッ素ドーピングした酸化錫を設けたガラス基板上に、調整したゾルをスピンコートし、乾燥、その後600℃で30分熱処理をして酸化チタン膜とする。

### 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

1) で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0056】

【化11】



で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜を、可視光照射下で、0.1M LiClO<sub>4</sub>を含む0.15M イソチアナフテン、アセトニトリル溶液内で、定電位 (vs. Ag/Ag+) にて、チアナフテンを光電解重合させポリチアナフテン層を形成した。この際、二酸化チタン層が完全にポリイソチアナフテンで被覆されていることを確認した。ポリイソチアナフテン単独層の膜厚は10ミクロンとした。

### 4) セルの作製

3) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜とポリチアナフテンの基板上に酸化チタン膜のまわりに封止樹脂を塗布し、フッ素をドーピングした酸化スズ導電膜を有するガラス基板を合わせて、ホットプレス法により圧着した後、重しを乗せ、10時間置き、封止樹脂を固化させた。

### 5) セルの評価

4) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0057】〔実施例9〕

### 1) チタン酸バリウム層の作製

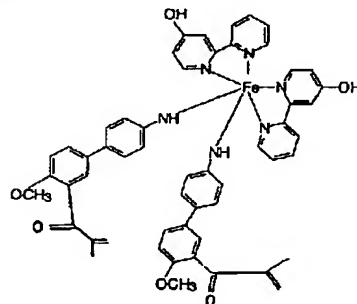
①金属バリウム0.01モルとイソプロパノール40モル、また、②純水0.03モルと酢酸0.7モル、イソプロパノール30モル、③チタンイソプロポキシド0.01モル、イソプロパノール35モル、の3種類の溶液を用意し、①に③を少量ずつ添加し攪拌し、次にアセチルアセトン2000モルを加え80℃窒素中で2時間攪拌し透明溶液とする。その溶液に②を添加しゾルを作製する。ITO膜を設けたポリメチルペンテン基板上に、調整したゾルをスピコートし、乾燥、その後紫外線を照射し結晶化させ、チタン酸バリウム膜とする。

### 2) 色素のチタン酸バリウム層への吸着

1) で作製したチタン酸バリウム層を、空气中120℃で2時間再加熱した後、

【0058】

【化12】

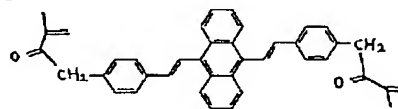


で示された増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持チタン酸バリウム薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

【0059】

【化13】



で示されるホールコンダクタ10mg、AlBN1mgをアセトニトリル1mlに溶解し、2) で作製した色素担持電極に塗布し、乾燥させ、フッ素ドーブした酸化錫導電膜が設けられたガラス基板を重ね、100℃で1時間ホットプレスする。

### 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射した光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0060】〔実施例10〕

### 1) 二酸化チタン層の作製

酸化チタン超微粒子(平均粒径14ナノメートル、アナターゼ)5gに硝酸21mlを加えて十分に攪拌したあと、ポリエチレングリコール3.5gを加えて攪拌し、二酸化チタンの分散液を作製した。この分散液を、フッ素をドーピングした酸化スズの導電膜を有するガラス基板上に塗布し、目視で透明になるまでドライヤーで乾燥させた後、空气中460℃で40分焼成し、室温まで冷却した。

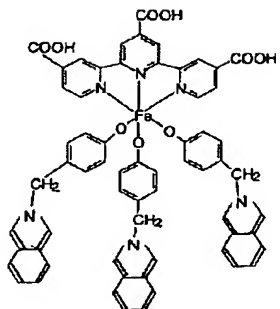
### 2) 色素の二酸化チタンへの吸着

1) で作製した二酸化チタン層を、空气中120℃で2

時間再加熱した後、

【0061】

【化14】



で示される増感色素を30mg、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した色素溶液に5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒素雰囲気下で乾燥させ、色素担持二酸化チタン薄膜を調製した。

### 3) 電荷輸送層と色素との結合

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜を、可視光照射下で、0.1M LiClO<sub>4</sub>を含む0.15Mのイソインドール、アセトニトリル溶液内で、定電位(v.s. Ag/Ag+)にて、イソインドールを光電解重合させポリイソインドール層を形成した。この際、二酸化チタン層がポリイソインドール層で完全に被覆されたことを確認した。ポリイソインドール単独層の膜厚は10ミクロンだった。

### 4) セルの作製

酸化チタン膜のまわりに封止樹脂を塗布し、フッ素をドーピングした酸化スズ導電薄膜を有するガラス基板を合わせて、ホットプレス法により圧着し、重しを乗せ、10時間置き、封止樹脂を固化させた。

### 5) セルの評価

4) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0062】【比較例1~10】

### 1) 半導体電極層の作製

それぞれ比較例1は実施例1の作製法と同様に、比較例2は実施例2と同様に、比較例3~10は実施例3~10とそれぞれ同様にして、半導体電極付きの基板を作製した。

### 2) 色素の半導体電極への吸着

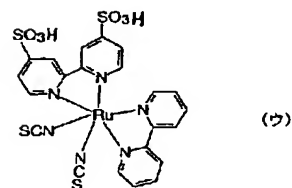
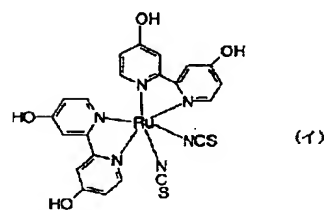
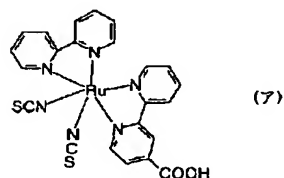
下記(ア)~(コ)で示される増感色素を0.001モル、脱水処理したエタノール溶液100ml中に溶解した。1) で作製した半導体電極層を空气中120℃で2時間再加熱した後、色素溶液に半導体電極を5時間浸漬した。これを、脱水処理したエタノールで洗浄した後窒

素雰囲気下で乾燥させ、色素担持半導体薄膜を調製した。

【0063】比較例1では(ア)、比較例2では(イ)、比較例3では(ウ)、比較例4では(エ)、比較例5では(オ)、比較例6では(カ)、比較例7では(キ)、比較例8では(ク)、比較例9では(ケ)、比較例10では(コ)で示される化合物が使用された。

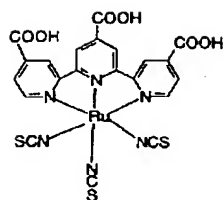
【0064】

【化15】

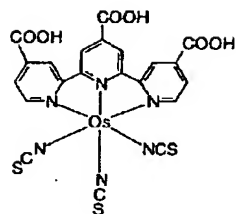


【0065】

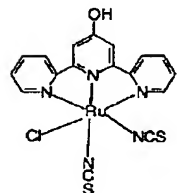
【化16】



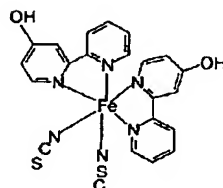
(エ)



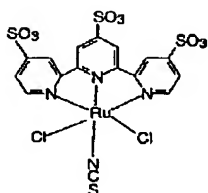
(ク)



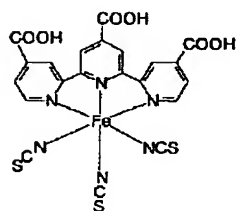
(オ)



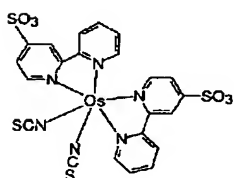
(ケ)



(カ)



(コ)



(キ)

【0066】

【化17】

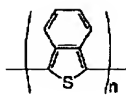
## 3) 電荷輸送層の含浸、セルの作製

2) で作製した色素担持二酸化チタン薄膜に、比較例1では(サ)、比較例5では(シ)、比較例6では

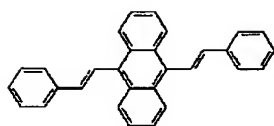
(ス)、比較例7では(セ)、比較例8では(ソ)、比較例9では(タ)、比較例(チ)の化合物からなる電荷輸送層を1ミリモル乗せる。比較例2～4の電荷輸送層は、それぞれ実施例2～4の物質と同じ物質で、作製方法も同様である。

【0067】

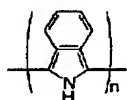
【化18】



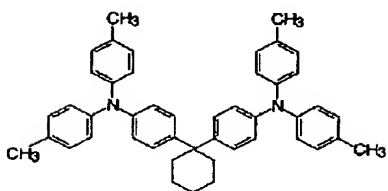
(サ)



(シ)



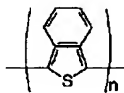
(ス)



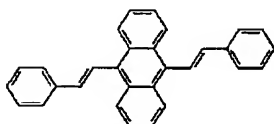
(セ)

【0068】

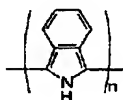
【化19】



(ソ)



(タ)



(チ)

それぞれ半導体電極を作製した時と同じ基板の電極付き基板を、電荷輸送層を挟むようにして色素担持電極と合わせ、真空にひいた後ホットプレスする。その後基板のまわりに封止樹脂を塗布し、乾燥させてセルとする。

#### 4) セルの評価

3) で作製したセルに取りだし電極を付け、太陽光を照射し光エネルギー変換効率を測定した。また、短絡電流を測定し、接合状態を評価した。さらに一週間の連続使用を行い、光エネルギー変換効率の測定、および短絡電流を測定した。その結果を下記表1に示す。

【0069】

【表1】

表1

	初 期 値		1週間使用後	
	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	光エネルギー 変換効率(%)	短絡電流 (mA/cm <sup>2</sup> )	光エネルギー 変換効率(%)
実施例1	11.2	5.8	11	5.7
比較例1	0.0023	$1.8 \times 10^{-5}$	0.0054	$1.0 \times 10^{-6}$
実施例2	12.4	5.4	12.5	5.4
比較例2	0.064	$1.4 \times 10^{-4}$	0.021	$1.5 \times 10^{-5}$
実施例3	14.5	7.9	14.2	7.6
比較例3	0.099	$3.8 \times 10^{-4}$	0.052	$8.7 \times 10^{-5}$
実施例4	15.2	8.8	15.1	8.7
比較例4	0.13	$5.1 \times 10^{-4}$	0.042	$6.4 \times 10^{-5}$
実施例5	12.1	6.1	12.1	5.9
比較例5	0.067	$1.2 \times 10^{-4}$	0.0096	$3.1 \times 10^{-6}$
実施例6	11.1	4.6	11	4.6
比較例6	0.037	$4.4 \times 10^{-5}$	0.0096	$3.1 \times 10^{-6}$
実施例7	7.4	2.5	7.6	4.0
比較例7	0.0014	$6.5 \times 10^{-6}$	0.00041	$3.5 \times 10^{-9}$
実施例8	8.8	3.2	8.8	3.8
比較例8	0.0026	$2.1 \times 10^{-7}$	0.0011	$3.9 \times 10^{-8}$
実施例9	6.4	1.8	6.2	2.9
比較例9	0.0021	$2.3 \times 10^{-7}$	0.00082	$2.0 \times 10^{-8}$
実施例10	6.8	1.6	6.7	2.5
比較例10	0.002	$1.4 \times 10^{-7}$	0.00085	$1.6 \times 10^{-8}$

## 【0070】

【発明の効果】本発明により、従来の湿式の増感型太陽電池と同等の光電変換効率を有する、固体の増感型の光電変換素子が得られ、従来の固体増感型太陽電池と比較して、飛躍的な効率向上、また、電極と電荷輸送層の剥離が抑えられ、セルの長寿命化が実現した。

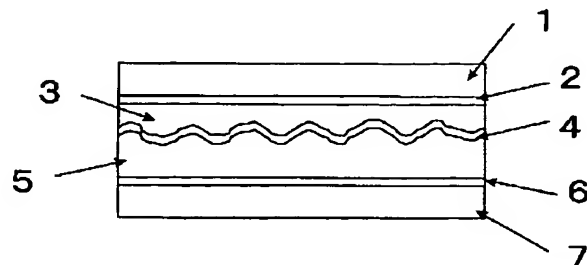
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による光電変換素子の一具体例である太陽電池の断面を示す概略図。

## 【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明電極
- 3 半導体電極
- 4 色素（電荷輸送層との結合を持つもの）
- 5 電荷輸送層（色素との結合を持つもの）
- 6 対電極
- 7 基板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 角 野 裕 康  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内

(72)発明者 平 岡 俊 郎  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会  
社東芝研究開発センター内  
Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AS19 CC11 CC17 EE04